- (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro
- AIPO OMPLA
- (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 12. September 2003 (12.09.2003)
- **PCT**
- (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO~03/073851~A1
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/653 // 55:10, 43/653
- [DE/DE]; Im Brühl 58, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02188
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

- (22) Internationales Anmeldedatum:
 - 4. März 2003 (04.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 09 937.5 7. März 2002 (07.03.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstrasse 8, 67251 Freinsheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönnheim (DE). SPADAFORA, V., James [US/US]; 14140 Southwest Freeway, Suite 250, Sugar Land, TX 77478 (US). CHRISTEN, Thomas
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON TRIAZOLES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON TRIAZOLEN

$$\begin{array}{c|c} C1 & OH \\ \hline \\ CH_2 & C \\ \hline \\ CH_2 & S \\ \hline \\ NH & S \\ \hline \end{array}$$

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures containing (1) 2-[2-(1-chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione (prothioconazoles) of formula (I) or the salts or adducts thereof and at least one other triazole or salts or adducts thereof, selected from (2) epoxiconazoles, metconazoles, propiconazoles, fluquinconazoles, penconazoles, difenconazoles, hexaconazoles, cyproconazoles, flusilazoles,

tetraconazoles, fenbuconazoles, myclobutanil,

simeconazoles, ipconazoles, triticonazoles in a synergistically effective amount.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischung, enthaltend (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel (I) oder dessen Salze oder Addukte und mindestens ein weiteres Triazol oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus Epoxiconazole, Metconazole, Propiconazole, Fluquinconazole, Penconazole, Difenconazole, Hexaconazole, Cyproconazole, Flusilazole, Tetraconazole, Fenbuconazole, Myclobutanil, Simeconazole, Triticonazole in einer synergistisch wirksamen Menge.

VO 03/073851 A1

Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

(1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropy1)-3-(2-chlorpheny1)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) 10 der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$$

und mindestens ein weiteres Triazol oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

25 (2) Epoxiconazole der Formel II

35 oder

(3) Metconazole der Formel III

40
$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 &$$

(IV)

2

oder

(4) Propiconazole der Formel IV

CH₃CH₂CH₂ Cl CH₂

oder

10

15 (5) Fluquinconazole der Formel V

$$F \qquad \qquad C1 \qquad \qquad C1 \qquad \qquad (V)$$

$$N \qquad N \qquad N \qquad \qquad (V)$$

25 oder

(6) Penconazole der Formel VI

30 $C1 \longrightarrow CH \longrightarrow C_3H_7-n$ $C1 \longrightarrow CH_2$ $C1 \longrightarrow C1$ $C1 \longrightarrow C1$ C1

oder

40 (7) Difenconazole der Formel VII

3

10 oder

(8) Hexaconazole der Formel VIII

15 C1 CH_3 CVIII)

20

oder

(9) Cyproconazole der Formel IX
25

30

oder

35 (10) Flusilazole der Formel X

40 $F \longrightarrow Si$ $N \longrightarrow N$ $N \longrightarrow N$

45

oder

PCT/EP03/02188

(11) Tetraconazole der Formel XI

5 CF_2 CHF_2 (XI)

oder

10

(12) Fenbuconazole der Formel XII15

 $\begin{array}{c} \text{C1} & \\ & \\ \text{CN} \\ \\ & \\ N \end{array}$

25 oder

(13) Myclobutanil der Formel XIII

35 CH₃ (XIII)

40 oder

(14) Simeconazole der Formel XIV

5

$$F \longrightarrow \begin{array}{c} OH & CH_3 \\ Si & CH_3 \\ N & CH_3 \end{array}$$

oder

10

5

(15) Ipconazole der Formel XV

20

oder

(16) Triticonazole der Formel XVI
25

30
$$\begin{array}{c|c}
N \\
CH_2 \\
H \\
CH_3 \\
CH_4 \\
CH_5 \\
CH$$

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI und die Verwendung der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Das Prothioconazol der Formel I, das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-tria-zol-3-thion ist bereits aus der WO 96/16048 bekannt.

- 5 Aus der WO 98/47367 ist eine Reihe von Wirkstoffkombinationen von Prothioconazol mit einer Vielzahl anderer fungizider Verbindungen bekannt.
- Epoxiconazole der Formel II und seine Verwendung als Pflanzen-10 schutzmittel ist in der EP-B 0 196 038 beschrieben.
 - Auch Metconazole der Formel III ist bereits bekannt und in der EP-B 0 267 778 beschrieben.
- 15 Auch das Propiconazole der Formel IV ist bekannt und in der DE-A 2551560 beschrieben.

Das Fluquinconazole der Formel V ist in Pesticide Manual, 12 th Ed. (2000), Seite 449 beschrieben.

20

Das Penconazole der Formel VI ist in Pesticide Manual, 12 th Ed. (2000), Seite 712 beschrieben.

Das Difenconazole der Formel VII ist aus der EP-A-0 112 284 be-25 kannt.

Das Hexaconazole der Formel VIII ist in der DE-A-30 42 303 beschrieben.

30 Das Cyproconazole der Formel IX ist in der DE-A-34 06 993 beschrieben.

Das Flusilazole der Formel X ist aus der EP-A-0 068 813 bekannt.

35 Das Tetraconazole der Formel XI ist aus der EP-A-0 234 242 be-kannt.

Das Fenbuconazole der Formel XII ist in der DE-A-37 21 786 beschrieben.

40

Das Myclobutanil der Formel XIII ist in der EP-A-0 145 294 beschrieben.

Das Simeconazole der Formel XIV ist aus The BCPC Conference-Pests and Diseases 2000, S. 557-562 bekannt.

WO 03/073851

Das Triticonazole der Formel XVI ist in der EP-A-0 378 953 be-5 schrieben.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und XVI lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung von Prothioconazol mit mindestens einem weiteren Triazol gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I mit mindestens
einer der Verbindungen II bis XVI oder bei Anwendung der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI nacheinander Schadpilze besser bekämpften lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypro-pyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I ist aus der WO 96-16 048 bekannt. Die Verbindung kann in der "Thiono"-Form der Formel

30
$$C1$$
 CH_2
 CH_2

oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel

40
$$CH_2$$
 CH_2 CI CH_2 CH_2

8

vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Das Epoxiconazole der Formel II

5

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

ist aus der EP-B 0 196 038 bekannt.

15

10

Das Metconazole der Formel III

20
$$\begin{array}{c} & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

ist aus der EP-B 0 267 778 bekannt.

Das Propiconazole der Formel IV

30

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{$$

ist aus der DE-A 25 51 560 bekannt.

40

Das Fluquinconazole der Formel V

ist in Pesticide Manual, 12 th Ed. (2000), Seite 449 beschrieben.

Das Penconazole der Formel VI

$$\begin{array}{c|c} \text{Cl} & \text{CH} & \text{C}_3\text{H}_7\text{-n} \\ \hline & \text{Cl} & \text{CH}_2 \\ \hline & \text{Cl} & \text{N} & \text{N} \\ \hline & \text{II} & \text{N} \end{array}$$

20

ist in Pesticide Manual, 12 th Ed. (2000), Seite 712 beschrieben.

Das Difenconazole der Formel VII

25

35 ist aus der EP-A-0 112 284 bekannt.

Das Hexaconazole der Formel VIII

40
$$\begin{array}{c} C1 \\ HO \\ N \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array}$$

$$C1 \\ N \end{array} \begin{array}{c} (VIII) \\ \end{array}$$

10

ist in der DE-A-30 42 303 beschrieben.

Das Cyproconazole der Formel IX

5
$$H_3C$$
 OH OH (IX)

ist in der DE-A-34 06 993 beschrieben.

Das Flusilazole der Formel X

15

$$F \xrightarrow{CH_3} F$$

$$Si$$

$$N \xrightarrow{N} N$$

$$(X)$$

25 ist aus der EP-A-0 068 813 bekannt.

Das Tetraconazole der Formel XI

30
$$CF_2$$
 CHF_2 (XI)

ist aus der EP-A-0 234 242 bekannt.

40 Das Fenbuconazole der Formel XII

11

10 ist in der DE-A-37 21 786 beschrieben.

Das Myclobutanil der Formel XIII

20 CH₃ (XIII)

ist in der EP-A-0 145 294 beschrieben.

Das Simeconazole der Formel XIV

 $F \xrightarrow{OH} Si \xrightarrow{CH_3} (XIV)$ 35

ist aus The BCPC Conference - Pests and Deseases 2000, S. 557-562 bekannt.

40
Das Ipconazole der Formel XV

10 ist in der EP-A-0 267 778 beschrieben.

Das Triticonazole der Formel XVI

ist in der EP-A-0 378 953 beschrieben.

25

Die Verbindungen I bis XVI sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

30

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 35 Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
- 40 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Köhlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste
 wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen
 tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen
 oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 45 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tra-

13

gen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazole mit Epoxiconazole.

15 Weiterhin bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Metconazole.

Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Propiconazole.

20

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Fluquinconazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Penco-25 nazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Difenconazole.

30 Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Hexaconazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Cyproconazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Flusilazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Tetra-40 conazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Fenbuconazole.

45 Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Myclo-butanil.

WO 03/073851 14

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Simeconazole.

PCT/EP03/02188

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Ipco-5 nazole.

Bevorzugt sind weiterhin Mischungen von Prothioconazol mit Triticonazole.

10 Bevorzugt sind auch Dreiermischungen von Prothioconazol mit zwei weiteren der oben beschriebenen Triazolen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I bis XVI ein, denen man weitere Wirkstoffe ge-15 gen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der 20 Verbindungen II bis XVI bzw. die Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phylomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 30 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

35

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula

- 40 necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 45 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara

15

viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

5 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVI können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nach10 einander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichts-15 verhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und IV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und V werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

30 Die Verbindungen I und VI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und VII werden üblicherweise in einem 35 Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und VIII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und IX werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

16

Die Verbindungen I und X werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

5 Die Verbindungen I und XI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XII werden üblicherweise in einem 10 Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XIII werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XIV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und XV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

25 Die Verbindungen I und XVI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 35 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 40 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

17 andmengen für die Verbindunge

Die Aufwandmengen für die Verbindungen IV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen V liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen VI liegen entsprechend bei 10 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen V liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 15 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen VII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen VIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

25 Die Aufwandmengen für die Verbindungen IX liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen X liegen entsprechend bei 30 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XI liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 35 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

40

45

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

WO 03/073851

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XIV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

18

PCT/EP03/02188

5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen XV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen XVI liegen entsprechend 10 bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 15 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVI oder der

- 20 Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 25 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVI können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsio-
- 30 nen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen

35 Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie 40 Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von 45 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro-

dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyle, Octyle oder

19

5 Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol- ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVI oder der Mischung aus der Verbindung I nit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder 20 der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolo-25 mit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVI bzw. der Mischung aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI.

35 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

30

Die Anwendung der Verbindungen I bis XVI der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVI bei getrennter Ausbringung, behandelt.

20

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Anwendungsbeispiel

5

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion 10 in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blatt15 flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade
umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot
wie folgt bestimmt:

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

25

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

30

45

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:
$$\mathbf{E} = \mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{y} / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

21

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte

5 "Kanzler" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropf-nässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 70 % Cyclohexanon, 20 % Benetzungsmittel und 10 % Emulgiermittel. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das

15 Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der oben genannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

25

Tabelle 1

| 30 | Wirkstoff | Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle |
|----|------------------------------|--|---|
| | Kontrolle (unbe- handelt) | (90 % Befall) | 0 |
| | Verbindung I | 4 | 56 |
| 35 | = Prothioconazol | 1 | 0 |
| | | 0,25 | 0 |
| | | 0,06 | 0 |
| | | 0,015 | 0 |
| | Verbindung II | 1 | 44 |
| 40 | = Epoxiconazol | 0,25 | 33 |
| | | 0,06 | 11 |

22

| | Wirkstoff | Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm | Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle |
|---|-----------------|--|---|
| | Verbindung III | | |
| 5 | = Metconazol | 0,25 | 11 |
| | Verbindung XIII | 4 | 56 |
| | = Myclobutanil | 1 | 11 |
| | | 0,06 | 0 |

Tabelle 2

| : | | | |
|----|--|------------------------------|-------------------------------|
| 15 | Erfindungsgemäße Kombinationen | beobachteter Wirkungsgrad | Berechneter Wirkungsgrad*) |
| 10 | <pre>Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 0,06 + 1 ppm Mischung 1 : 16</pre> | 78 | 44 |
| 20 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 0,015 + 0,25 ppm Mischung 1 : 16 | 78 | 33 |
| 25 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4 | 83 | 44 |
| 30 | <pre>Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1</pre> | . 83 | 33 |
| 35 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 4 + 0,25 ppm Mischung 16 : 1 | 78 | 70 |
| 40 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Epoxiconazol 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1 | 44 | . 11 |
| 45 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Metconazol 0,015 + 0,25 ppm Mischung 1 : 16 | 22 | 11 |

23

| Æ | | | |
|-----|---|------------------------------|-------------------------------|
| | Erfindungsgemäße Kombinationen | beobachteter Wirkungsgrad | Berechneter Wirkungsgrad*) |
| 5 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Metconazol 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4 | 33 | 11 |
| 10 | <pre>Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Metconazol 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1</pre> | 78 | 11 |
| 15 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Metconazol 4 + 0,25 ppm Mischung 16 : 1 | 83 | 60 |
| 20 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung XIII = Myclobutanil 0,25 + 4 ppm Mischung 1 : 16 | 67 | 56 |
| 2.5 | <pre>Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung XIII = Myclobutanil 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4</pre> | 22 | 11 |
| 25 | <pre>Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung XIII = Myclobutanil 4 + 1 ppm Mischung 4 : 1</pre> | 89 | 60 |
| 30 | Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung XIII = Myclobutanil 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1 | 22 | О |

35 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 173. XLS).

Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

(1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypro-pyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

10

15

$$\begin{array}{c|c} C1 & OH \\ \hline \\ CH_2 & C \\ \hline \\ CH_2 & \\ \hline \\ N & N \\ \hline \end{array}$$

und mindestens ein weiteres Triazol oder dessen Salze oder 20 Addukte, ausgewählt aus

(2) Epoxiconazole der Formel II

25

$$F \xrightarrow{CH_2} C1$$

$$N \xrightarrow{N} N$$
(II)

30

oder

(3) Metconazole der Formel III

35

40

$$\begin{array}{c} & \\ & \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \end{array}$$

oder

45

(4) Propiconazole der Formel IV

$$CH_3CH_2CH_2$$

$$CH_3$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

oder

10

5

(5) Fluquinconazole der Formel V

20

oder

(6) Penconazole der Formel VI

25
$$C1 \longrightarrow CH \longrightarrow C_3H_7-n$$

$$C1 \longrightarrow CH_2 \qquad (VI)$$

$$N \longrightarrow N$$

$$U \longrightarrow N$$

oder

35

(7) Difenconazole der Formel VII

40
$$Cl \qquad O \qquad N \qquad N \qquad (VII)$$

$$Cl \qquad Cl \qquad Cl \qquad V \qquad N \qquad (VII)$$

(8) Hexaconazole der Formel VIII

Cl HO N CH₃

(VIII)

10

20

25

oder

oder

15 (9) Cyproconazole der Formel IX

 H_3C OH (IX)

26

oder

oder

(10) Flusilazole der Formel X

30 $F \xrightarrow{CH_3} F$ $N \xrightarrow{N}$ $N \xrightarrow{N}$ $N \xrightarrow{N}$ $N \xrightarrow{N}$

35

(11) Tetraconazole der Formel XI

40

27

10 oder

(12) Fenbuconazole der Formel XII

$$\begin{array}{c} \text{C1} \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{N} \end{array}$$

oder

25 (13) Myclobutanil der Formel XIII

oder

(14) Simeconazole der Formel XIV

45

28

$$F \longrightarrow OH$$
 $Si \longrightarrow CH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

oder

10

5

(15) Ipconazole der Formel XV

15
$$\begin{array}{c} N \\ N \end{array}$$

$$\begin{array}$$

20

oder

(16) Triticonazole der Formel XVI

25 .

NNN (XVI)

OH
$$CH_2$$
 H

 CH_3 C

 CH_3 C

 CH_3 C

35

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Epoxiconazole der Formel II.
 - 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Metconazole der Formel III.
- 45 4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Simeconazole der Formel XIV.

29

5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Prothioconazole der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XVI 20: 1 bis 1: 20 beträgt.

5

10

- 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die
 von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
 Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVI gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XVI gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.
 - 9. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP03/02188

| ·· | | <u></u> | | | | | |
|--|---|--|-----------------------|--|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/653 //(A01N43/653,55:10,43:653) | | | | | | | |
| According to | According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | |
| B. FIELI | DS SEARCHED | | | | | | |
| Minimum do | ocumentation searched (classification system followed by | classification symbols) | | | | | |
| IPC' | 7 A01N | | | | | | |
| Da suitati | | | C 11 1 1 | | | | |
| Documentan | on searched other than minimum documentation to the ex | xtent that such documents are included in th | e Helds searched | | | | |
| | | | | | | | |
| Electronic da | ta base consulted during the international search (name o | of data base and, where practicable, search to | erms used) | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| C. DOCUM | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where ap | opropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | |
| | | | | | | | |
| Α | WO 98 47367 A (STENZEL KLAUS | • | | | | | |
| | (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); MANFR) 29. Oktober 1998 (199 | | | | | | |
| į | in der Anmeldung erwähnt | | | | | | |
| | Claim 1 , tables | | | | | | |
| Α | EP 0 682 865 A (CIBA GEIGY A 22. November 1995 (1995-11-2 | - | | | | | |
| | See the whole document | - / | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | - | | | | | |
| | | | | | | | |
| Furthe | er documents are listed in the continuation of Box C. | See patent family annex. | | | | | |
| * Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand | | | | | | | |
| to be of | to be of particular relevance the principle or theory underlying the invention | | | | | | |
| "L" docume | | | | | | | |
| cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is | | | | | | | |
| "O" docume means | means combined with one or more other such documents, such combination | | | | | | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family | | | | | | | |
| Date of the | Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report | | | | | | |
| | 31 March 2003 (31.03.03) 15 May 2003 (15.05.03) | | | | | | |
| Name and m | nailing address of the ISA/ | Authorized officer | | | | | |
| | | | | | | | |
| Facsimile N | o. | Telephone No. | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP03/02188

| Box I | Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet) | | | | |
|-----------|--|--|--|--|--|
| This inte | This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons: | | | | |
| 1. | Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: | | | | |
| 2. | Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: | | | | |
| 3. | Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). | | | | |
| Вох П | Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet) | | | | |
| | | | | | |
| 1. | As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. | | | | |
| 2. | As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. | | | | |
| 3. | As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: | | | | |
| 4. | No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 5-9 Partly and 2 | | | | |
| Remark | The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees. | | | | |

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims: 1, 5-9 (in part) and 2

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and epoxiconazoles.

2. Claims: 1, 5-9 (in part) and 3

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and metconazoles.

3. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and propiconazoles.

4. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and fluquiconazoles.

5. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and penconazoles.

6. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and difenconazoles.

7. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and hexaconazoles.

8. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and cyproconazoles.

9. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and flusilazoles.

10. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and tetraconazoles.

11. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and fenbuconazoles.

12. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and myclobutanil.

13. Claims: 1, 5-9 (in part) and 4

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and simeconazoles.

14. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and ipconazoles.

15. Claims: 1, 5-9 (in part)

Synergistic fungicidal mixture of prothioconazoles and triticonazoles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP03/02188

| tent document l in search report | | Publication date | Patent familiy member(s) | Publication date |
|-------------------------------------|---|---------------------|---|--|
| WO 9847367 | A | 29-10-1998 | DE 19716257 A AT 214230 T AU 727186 B AU 7522098 A BR 9809100 A CN 1252690 T DE 59803337 D DK 975219 T EA 2598 B EE 9900500 A EP 0975219 A ES 2172143 T HU 0001682 A JP 2001520665 T NZ 500367 A PL 336226 A PT 975219 T SI 975219 T SK 143599 A TR 9902400 T US 6306850 B US 2002173529 A 28 9803236 A | 22-10-1998 15-03-2002 07-12-2000 13-11-1998 01-08-2000 10-05-2000 18-04-2002 01-07-2002 27-06-2002 15-06-2000 02-02-2000 16-09-2002 28-09-2000 30-10-2001 29-09-2000 30-09-2002 31-10-2002 12-06-2000 21-01-2000 23-10-2001 21-11-2002 22-10-1998 |
| EP 0682865 | A | 22-11-1995 | AT 196821 T AU 684919 B AU 2016295 A BG 62312 B BG 99647 A BR 9502475 A CA 2149733 A CN 1356035 A CN 1356037 A CN 1356037 A CN 1116488 A,B CZ 9501292 A DE 59508776 D DK 682865 T EP 1023838 A ES 2152999 T GR 3034947 T HU 71744 A,B IL 113783 A JP 7316005 A MD 950282 A NZ 272153 A PL 308662 A PT 682865 T RO 111408 B RU 2150835 C SI 9500174 A SK 66195 A US 6306888 B US 5599828 A US 5929102 A US 2002028824 A ZA 9504108 A | 15-10-2000 08-01-1998 30-11-1995 31-08-1999 29-12-1995 09-04-1996 21-11-1995 03-07-2002 03-07-2002 03-07-2002 14-02-1996 13-12-1995 16-11-2000 27-12-2000 02-08-2000 02-08-2001 28-02-2001 29-01-1996 31-08-2000 05-12-1995 29-11-1996 28-10-1996 27-11-1995 30-03-2001 31-10-1996 20-06-2000 31-12-1995 06-12-1995 23-10-2001 04-02-1997 27-07-1999 07-03-2002 26-01-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation denzeichen

PCT/EP 03/02188

| IPK 7 A01N43/653 //(A01N43/653,55:10,43:653) | | | | | | |
|--|--|---|--------------------|--|--|--|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | | | | | |
| ····· | RCHIERTE GEBIETE | | | | | |
| Recherchie | rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AO1N | le) | | | | |
| Recherchie | rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so | weit diese unter die recherchierten Gebiete | fallen | | | |
| Während de | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N | ame der Datenbank und evtl. verwendete | Suchbegriffe) | | | |
| C. ALS WE | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | . — ——————————————————————————————————— | | | | |
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe | e der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. | | | |
| A | WO 98 47367 A (STENZEL KLAUS ;BAYER AG (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); JAUTELAT MANFR) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Tabellen | | | | | |
| A | EP 0 682 865 A (CIBA GEIGY AG) 22. November 1995 (1995-11-22) das ganze Dokument | | | | | |
| | | | | | | |
| | ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen | χ Siehe Anhang Patentfamilie | : | | | |
| Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokurment, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegi werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "A" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldeung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | | | | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | | | | | | |
| 3 | 31. März 2003 | | | | | |
| Name und F | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 | Bevollmächtigter Bediensteter | | | | |
| | NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Bertrand, F | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern as Aktenzeichen PCT/EP 03/02188

| Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1) |
|---|
| Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt: |
| 1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich |
| 2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich |
| 3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind. |
| Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1) |
| Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält: |
| |
| 1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche. |
| 2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert. |
| 3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. |
| |
| Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchensericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: 1, 5-9 teilweise und 2 |
| Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch. |

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,5-9 teilweise und 2

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Epoxiconazole

2. Ansprüche: 1,5-9 teilweise und 3

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Metconazole

3. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Propiconazole

4. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Fluquiconazole

5. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Penconazole

6. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Difenconazole

7. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Hexaconazole

8. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Cyproconazole

9. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Flusilazole

10. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Tetraconazole

11. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Fenbuconazole

12. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Myclobutanil

13. Ansprüche: 1,5-9 teilweise und 4

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Simeconazole

14. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Ipconazole

15. Ansprüche: 1,5-9 teilweise

Synergistische fungizide Mischung von Prothioconazole und Triticonazole

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation: enzeichen
PCT/EP 03/02188

| lm Recherchenberich angeführtes Patentdoku | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|---|--|
| WO 9847367 | A | 29-10-1998 | DE 19716257 A AT 214230 T AU 727186 B AU 7522098 A BR 9809100 A CN 1252690 T DE 59803337 D DK 975219 T EA 2598 B EE 9900500 A EP 0975219 A ES 2172143 T HU 0001682 A JP 2001520665 T NZ 500367 A PL 336226 A PT 975219 T SI 975219 T SK 143599 A TR 9902400 T US 6306850 B US 2002173529 A ZA 9803236 A | 22-10-1998 15-03-2002 07-12-2000 13-11-1998 01-08-2000 10-05-2000 18-04-2002 27-06-2002 27-06-2002 15-06-2000 02-02-2000 16-09-2002 28-09-2000 30-10-2001 29-09-2000 30-09-2002 31-10-2002 12-06-2000 21-01-2000 23-10-2001 21-11-2002 22-10-1998 |
| EP 0682865 | A | 22-11-1995 | AT 196821 T AU 684919 B AU 2016295 A BG 62312 B BG 99647 A BR 9502475 A CA 2149733 A CN 1356035 A CN 1356037 A CN 1356037 A CN 1116488 A,B CZ 9501292 A DE 59508776 D DK 682865 T EP 1023838 A ES 2152999 T GR 3034947 T HU 71744 A,B IL 113783 A JP 7316005 A MD 950282 A NZ 272153 A PL 308662 A PT 682865 T RO 111408 B RU 2150835 C SI 9500174 A SK 66195 A US 6306888 B US 5599828 A US 5929102 A US 2002028824 A ZA 9504108 A | 15-10-2000 08-01-1998 30-11-1995 31-08-1999 29-12-1995 09-04-1996 21-11-1995 03-07-2002 03-07-2002 03-07-2002 14-02-1996 13-12-1995 16-11-2000 27-12-2000 02-08-2000 16-02-2001 28-02-2001 28-02-2001 29-01-1996 31-08-2000 05-12-1995 29-11-1996 28-10-1996 27-11-1995 30-03-2001 31-10-1996 20-06-2000 31-12-1995 06-12-1995 06-12-1995 23-10-2001 04-02-1997 27-07-1999 07-03-2002 26-01-1996 |